

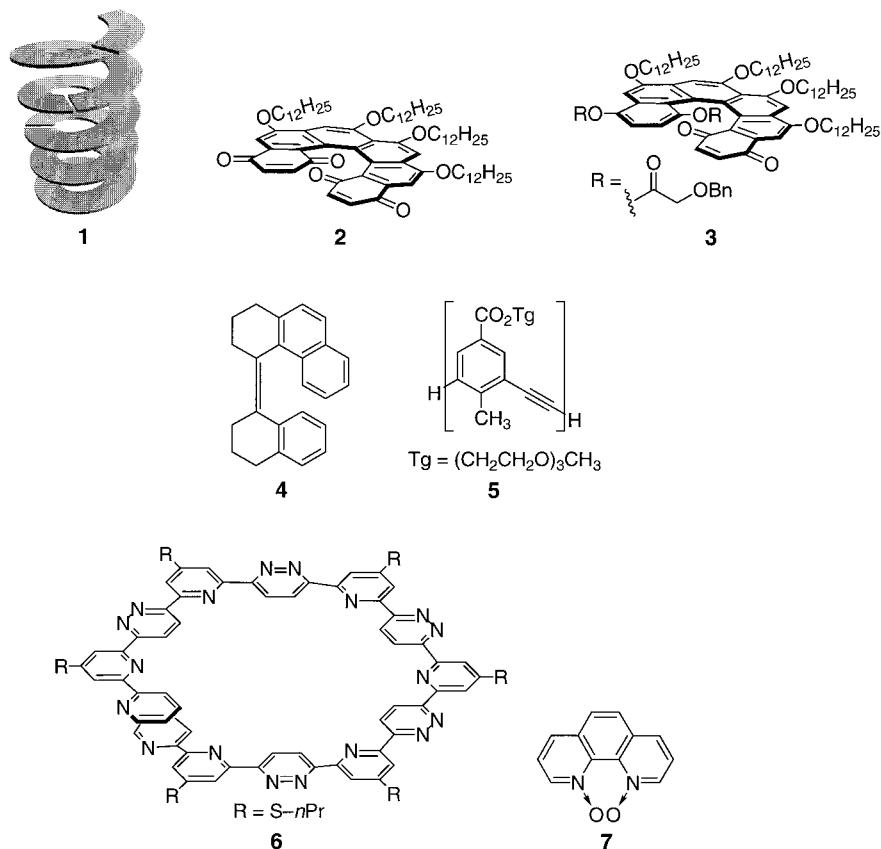
Synthese von funktionalisierten und aggregierenden konjugierten helicalen Verbindungen**

Thomas J. Katz*

Obwohl fast 100 Jahre vergangen sind, seit Meisenheimer und Witte die ersten Helicene – helicale Moleküle bestehend aus *ortho*-kondensierten aromatischen Ringen – herstellten, zogen diese Verbindungen erst, als Newman auf ihre Chiralität aufmerksam machte und 1955 zusammen mit Lednicer das erste Helicen in nichtracemischer Form synthetisierte, allgemeines Interesse auf sich. Viele Helicen wurden hergestellt, nachdem Martin gezeigt hatte, dass es nur notwendig ist, Diarylethylene Licht und Oxidationsmitteln auszusetzen.^[1] Obwohl man zwar erwartete, dass sie aufgrund ihrer helicalen Struktur möglicherweise ungewöhnliche und nützliche physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen, wurde während der folgenden nahezu 50 Jahre nach der Newman-Synthese kaum eine Anwendung für sie beschrieben. Ein Hauptgrund hierfür war offenbar, dass die photochemischen Synthesen weder ausreichende Mengen noch Materialien mit bedeutsamen funktionellen Gruppen lieferten.

Durch Verknüpfung von Diacetylaren-Bisenolettern mit *p*-Benzochinon^[2] und Verwendung einer leistungsfähigen Methode zur Enantiomertrennung^[3] konnten jedoch in den letzten Jahren verschiedene Helicene mit 5–8 kondensierten carbocyclischen und heterocyclischen Ringen in großen Mengen erhalten werden. Die nun ausreichende Verfügbarkeit an Helicenen hat zu zwei bedeutenden und mit Blick auf Anwendungen vielversprechenden Entdeckungen geführt. Die eine hat mit der Idee zu tun, dass geeignete Helicene ebenso wie planare aromatische Verbin-

dungen mit Alkylketten durchaus in der Lage sein könnten, sich in der flüssigen Phase, in gelöster Form oder im Feststoff zu langen Säulen zu stapeln (siehe Struktur 1). Anders als die kolumnaren diskotischen Flüssigkristallphasen, die von planaren aromatischen Substanzen gebildet werden, sollten die nichtracemischen Helicene allerdings verdrillte, korkenzieherartige Strukturen aufweisen. Die ersten Beispiele dafür waren die Verbindungen 2 und 3.^[3a, 4] Im Falle von 2 führt



[*] Prof. T. J. Katz

Department of Chemistry, Columbia University
New York, NY 10027 (USA)
Fax: (+1) 212-932-1289
E-mail: tjk1@columbia.edu

[**] Ich danke der US National Science Foundation für ihre Unterstützung (CHE98-02316).

die verdrillte, säulenartige Struktur zu einer einzigartigen langen, faserigen Morphologie mit sehr großem Circular dichroismus und hohem spezifischem Drehwert. Die für das Material charakteristischen beweglichen Elektronen und die fehlende Zentrosymmetrie sind die Ursache für einen

großen nichtlinearen optischen Effekt zweiter Ordnung.^[5] Aus **3** entstand auf diese Weise der erste helical verdrillte kolumnare diskotische Flüssigkristall.^[4] Helicene könnten auch in der asymmetrischen Katalyse Anwendungen finden. Zwar sind bislang nur zwei auf Helicenen basierende Katalysatoren bekannt,^[6] doch sollte die Verfügbarkeit größerer Mengen funktionalisierter Helicene das Design, die Synthese und die Anwendung von weiteren Katalysatoren anregen.

Das Auffinden weiterer Methoden für die Herstellung helicaler konjugierter Moleküle ist das Ziel mehrerer neuerer Bemühungen, von denen nur einige hier erwähnt werden können. Ein interessanter, bislang unerforschter Weg macht von der Acetylentrimerisierung zum Aufbau der Helicene Gebrauch.^[7] Bei einem anderen, der ganz auf Helicene verzichtet, wird ein Polyacen raffiniert um seine Längsachse verdrillt.^[8] Auch können Teile der helicalen Grundstruktur eliminiert werden. Beispiele hierfür sind Derivate von **4**, von denen einige bemerkenswerte Eigenschaften als Schalter und nur in eine Richtung drehbare molekulare Rotoren aufweisen.^[9] Darüber hinaus können mit Cyclophanstrukturen Stapel von substituierten Benzolen zusammengehalten und verdrillt werden.^[10] Bei einigen weiteren Methoden ist eine starre Struktur entbehrlich, stattdessen werden die ungesättigten Moleküle so konstruiert, dass sie eine helicale Konformation annehmen.^[11, 12] Von den letztgenannten Methoden wird die von J.-M. Lehn und Mitarbeitern^[11c] hier detaillierter beschrieben. Diese Untersuchungen basieren auf denen von Moore et al., die in einer Reihe von großartigen Publikationen gezeigt haben, dass Oligo(*m*-phenylenethylen) **5** und ähnlichen Strukturen in einem geeigneten Lösungsmittel (Acetonitril) helicale Konformationen aufweisen und dass die Windungsrichtung mit Hilfe der chiralen Zentren des Moleküls festgelegt werden kann.^[11a,b]

Die Idee, die Lehn et al. in mehreren neueren Publikationen verfolgten, basiert darauf, dass 2,2'-Bipyridin eine *s-trans*-Konformation annimmt. Lehn schreibt diese Bevorzugung drei Effekten zu: der Anziehung zwischen den einsamen Elektronenpaaren des Stickstoffatoms und den angrenzenden CH-Atomen, der Abstoßung zwischen den Stickstoff-zentrierten Dipolen und der Abstoßung zwischen den 6,6'-CH-Atomen. Daraus folgt, wie veranschaulicht anhand von Struktur **6**, dass bei Verknüpfung der den Stickstoffatomen der Pyridinringe benachbarten Kohlenstoffatome mit denen, die den Stickstoffatomen der Diazene benachbart sind, oligomere Derivate von 2,2'-Bipyridin resultieren. Da es sich somit um *meta*-Pyridine handelt (wie in **5**), sind die Oligomere gebogen; und weil die Stickstoffatome der 2,2'-Bipyridinsubstrukturen die *trans*-Anordnung bevorzugen, sollte das Oligomer eine helicale Struktur aufweisen.^[13] Dass **6** in der Tat helical ist, lässt sich anhand der NMR-Signale der Protonen am Ende der terminalen Pyridinringe nachweisen. Diese sind gegenüber denen einfacher Pyridine hochfeldverschoben, was damit erklärt werden kann, dass sie sich im Einflussbereich der Ringströme cofacial angeordneter Benzolringe befinden.

Ähnliche, wenngleich kleinere Strukturen mit ähnlichen Eigenschaften wurden bereits beschrieben.^[1c] Neu in der letzten Veröffentlichung ist, dass die helicalen Oligomere aggregieren und sich vermutlich zu säulenartigen Stapeln

(Struktur **1**) anordnen, wie sie von den starreren Helicenen **2** und **3** gebildet werden. Außerdem, so wird vermutet, bilden die Heliices verdrillte Duplexe oder Tripexe. Es gibt gute Beweise dafür, dass die Moleküle in Lösung aggregieren: Lösungen in CH_2Cl_2 und in Pyridin sind zähflüssig und gelartig, das durch osmometrische Dampfdruckanalyse von 2–18 mm Chloroformlösungen bestimmte Molekulargewicht ist 2.5-mal größer als das des Monomers **6**,^[14] die elektronenmikroskopischen Abbildungen von gefriergebrochenen Geleien zeigen faserartige Strukturen und in Chloroformlösungen ist die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen konzentrationsabhängig. Die Beweise für die säulenartige Struktur der Aggregate und deren Verdrillung umeinander sind weniger eindeutig. Was die säulenartige Struktur betrifft, so lässt sich darauf verweisen, dass alle NMR-Signale hochfeldverschoben sind, wie die Signale der aromatischen Protonen in aggregierten planaren diskotischen Molekülen.^[15] Beziiglich der Verdrillung dient als Beleg das Erscheinungsbild der elektronenmikroskopischen Abbildung der Gele, welche aber nicht deutlich mit dem vorgeschlagenen Strukturmodell übereinstimmen. Weitere Beweise für die Strukturen der Aggregate durch andere Methoden, wie Elektronen- oder Röntgenbeugung, Absorptions- oder Emissionspektroskopie, Polarimetrie oder Rastersondenmikroskopie, liegen noch nicht vor. Die interessantesten Ergebnisse kann man von solchen Studien erwarten, bei denen die flexiblen Strukturen in nichtracemischer Form zugänglich sind: Studien zur Konzentrationsabhängigkeit des Circular dichroismus, des spezifischen Drehwerts, der Transportphänomene und anderer Eigenschaften. Lehn betont besonders die Transporteigenschaften, da der Durchmesser des Hohlraum von **6** sehr groß ist (8 Å). Daher könnten die Kanäle, die von den Stapeln der Derivate von **6** gebildet werden, ähnlich groß sein. Außerdem sollte ihre Ganghöhe flexibler sein als in den Aggregaten von Helicenen wie **2** und **3**.

Ein vollständig anderer Syntheseweg zu funktionalisierten helicalen konjugierten Strukturen wurde mit der jüngsten Herstellung von 1,10-Phenanthrolin-*N,N'*-dioxiden **7** beschritten.^[16] Zwar handelt es sich hierbei um sehr einfache Strukturen, doch wurden sie erst in den letzten drei Jahren synthetisiert. Obwohl es möglich sein sollte, sie durch Oxidation von 1,10-Phenanthrolin herzustellen, war ein effektives Oxidationsmittel unbekannt, bis Rozen kürzlich demonstrierte, dass $\text{HOF} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ geeignet ist. Dieses Oxidationsmittel bildet sich beim Durchleiten von gasförmigem Fluor durch eine wässrige Acetonitrillösung. Die bisher einzige Methode diese Verbindungen zu erhalten war die von Antkowiak und Antkowiak, die die völlig aromatische Verbindung analog zur Synthese von 4,5-disubstituierten Phenanthrenen raffinierterweise erst aufbauten, nachdem die Stickstoffatome des (nicht planaren) Dihydroderivates von Phenanthrolines oxidiert worden waren.^[17] 1,10-Phenanthrolin-*N,N'*-dioxide weisen polare funktionelle Gruppen innerhalb ihrer helicalen Strukturen auf, die vielleicht nützlich sind und Metalle koordinieren sollten. Die nächsten Aufgaben bestehen nun darin, diese Oxide, wie für 4,5-Dimethylphenanthren gezeigt,^[18] in nichtracemischer Form zu erhalten und die direkte Oxidation auf höhere Helicene, wie 1,16-Diaza[6]helican, zu übertragen.^[19]

- [1] W. H. Laarhoven, W. J. C. Prinsen, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *125*, 63.

[2] S. D. Dreher, D. Weix, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3671, zit. Lit.

[3] a) C. Nuckolls, T. J. Katz, G. Katz, P. J. Collings, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 79, zit. Lit.; b) T. Thongpanchang, K. Paruch, T. J. Katz, A. L. Rheingold, K.-C. Lam, L. Liable-Sands, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1850, zit. Lit.

[4] C. Nuckolls, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9541.

[5] Da dieser Effekt gänzlich von der Chiralität des Materials herrührt, führt dessen Struktur aus abwechselnden Schichten von ungepolten Enantiomeren (wobei die Schichtdicke jeweils einer Kohärenzlänge entspricht) zu quasi-phasengleichen zweiten Harmonischen (B. Busson, M. Kauranen, C. Nuckolls, T. J. Katz, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 79, zit. Lit.).

[6] a) M. T. Reetz, E. W. Beuttenmüller, R. Goddard, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3211; b) A. Terfort, H. Görsls, H. Brunner, *Synthesis* **1997**, *79*; c) S. D. Dreher, T. J. Katz, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 815.

[7] I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovíč, F. Teplý, Š. Vyskočil, D. Šaman, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1993, zit. Lit.

[8] X. Qiao, D. M. Ho, R. A. Pascal, Jr., *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1531.

[9] B. L. Feringa, N. P. M. Huck, A. M. Schoevaars, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 681.

[10] a) S. Misumi in *Cyclophanes, Vol. II* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic, New York, **1983**, S. 573, zit. Lit.; b) J. Harren, A. Sobanski, M. Nieger, C. Yamamoto, Y. Okamoto, F. Vögtle, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1369, zit. Lit.; c) S. Grimme, J. Harren, A. Sobanski, F. Vögtle, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1491.

[11] a) M. S. Gin, T. Yokozawa, R. B. Prince, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2643, zit. Lit.; b) M. S. Gin, J. S. Moore, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 135; c) L. A. Cuccia, J.-M. Lehn, J.-C. Homo, M. Schmutz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 233, zit. Lit.

[12] Übersicht: A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 65; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 63.

[13] Lehn schreibt in vitalistischer Ausdrucksweise die helicale Konformation von **6** eher einem „Helizitätscodon“ zu als einem direktenden Effekt.

[14] Die exakte Bedeutung dieser Werte ist unklar.

[15] A. S. Shetty, J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1019.

[16] S. Rozen, S. Dayan, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3471.

[17] R. Antkowiak, W. Z. Antkowiak, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1857; R. Antkowiak, W. Z. Antkowiak, *Heterocycles* **1998**, *47*, 893.

[18] R. N. Armstrong, H. L. Ammon, J. N. Darnow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2077.

[19] H. A. Staab, M. Diehm, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8357.

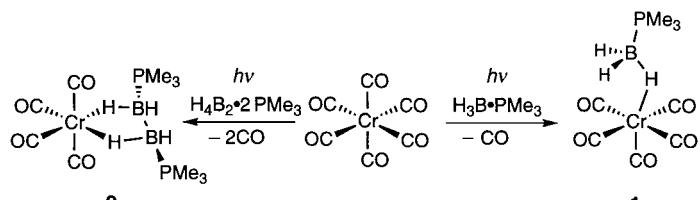
B-H-Aktivierungen bei den Alkananaloga $H_3B \cdot PR_3$

Warren E. Piers*

Die selektive, katalytische Funktionalisierung an sich inerter C-H-Bindungen wird als einer der „Heiligen Gral“ der Chemie betrachtet.^[1] Entsprechend viele Anstrengungen wurden zur Aufklärung des Mechanismus der C-H-Aktivierung durch homogene Übergangsmetallverbindungen unternommen. Dagegen gibt es vergleichsweise wenige Arbeiten zur Aktivierung von Bindungen in Substanzen, die mit Alkanen isoelektronisch sind. BH_4^- ist bekanntlich isoelektronisch mit CH_4 , aber wegen des Ladungsunterschiedes zwischen diesen Spezies gibt es kaum Analogien zwischen Komplexen mit BH_4^- -Liganden und den sehr schwachen σ -Komplexen von CH_4 . Beispielsweise neigt BH_4^- mit nur wenigen Ausnahmen dazu, Metalle als η^2 -Ligand zu binden, während Rechnungen für CH_4 einen End-on- η^1 -Koordinationsmodus voraussagen.^[2] Zwar sind die Borhydrid-Komplexe $[(\text{CO})_4\text{M}(\eta^2\text{-BH}_4)]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) bekannt,^[3] aber sie sind aus den genannten Gründen keine guten Strukturmodelle für Methankomplexe $[(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{CH}_4]$, wie sie bei der Photolyse von $[\text{M}(\text{CO})_6]$ in einer Methanmatrix auftreten.^[4]

Um diesen Missstand auszuräumen und ein besseres chemisches Analogon zu erhalten, haben Shimoj et al. kürzlich die Photolyse von $[M(CO)_6]$ in Gegenwart der Methan-

analoga $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, PPh_3 , NMe_3) untersucht,^[5] die sowohl isoelektronisch als auch neutral sind. Die in exzellenter Ausbeute isolierten Produkte sind bemerkenswerte η^1 -Borankomplexe des allein über eine M-H-B-Wechselwirkung gebundenen $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmentes (dargestellt am Beispiel von 1; Schema 1). Aufgrund der höheren Stabilität dieser alkananalogen σ -Komplexe konnten sie vollständig, in vier Fällen auch kristallographisch charakterisiert werden.



Schema 1

Alle strukturellen und spektroskopischen Daten von $[(CO)_5M(\eta^1-BH_3 \cdot L)]$ weisen auf eine Wechselwirkung hin, die wesentlich von der σ -Donation von einer B-H-Bindung in das a_1 -Orbital des $M(CO)_5$ -Fragments beherrscht wird. Molekülorbitalrechnungen zufolge ist die π -Rückbindung von $M(CO)_5$ zu $H_3B \cdot L$ wegen der schwachen π -Donor-Eigenschaften des Metallfragments und wegen der hohen Energie der B-H- σ^* -Orbitale vernachlässigbar. Diese Komplexe sind stabiler als die Alkankomplexe, weil die B-H-Bindung in $H_3B \cdot L$ stärker polarisiert und elektronenreicher als die C-H-

[*] Prof. W. E. Piers
Department of Chemistry, University of Calgary
2500 University Drive N.W., Calgary, Alberta T2N 1N4 (Kanada)
Fax: (+1) 403-289-9488
E-mail: wpiers@ucalgary.ca